ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

Patent number:

JP60115944

Publication date:

1985-06-22

Inventor:

NOGAMI SUMITAKA; IWATA

JIYUNICHI; IWAMI ISAMU

Applicant:

ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- international:

G03G5/00; G03G5/06; G03G5/14;

G03G5/147; G03G5/00; G03G5/06; G03G5/14;

G03G5/147; (IPC1-7): G03G5/06

- european:

G03G5/14

Application number: JP19830223284 19831129 Priority number(s): JP19830223284 19831129

Report a data error here

Abstract of **JP60115944**

PURPOSE: To improve abrasion resistance, toner releasing property, ozone resistance, and film forming property, by using a crossliked fluorine contg. resin compsn. contg. a transparent electroconductive metal oxide for a material of a surface protecting layer of a negatively charged org. electrophotographic sensitive body. CONSTITUTION: A layer of compsn. incorporated with transparent electroconductive metal oxide in a crosslinked fluorine-contg. resin for a material of a surface protecting layer of a negatively charged org. photosensitive body. Suitable metal oxide is, for example, powder of <=0.5mum average particle size of SnO2 doped with 2-10wt% Sb, In2O3 doped with 3-10wt% Sn, In2O3 doped with 2- 7wt% F, or SnO2 doped with 1-5wt% F. 15-75wt% of such powder basing on the total amt. of the crosslinked fluorine-contg. resin plus the powder is blended with the crosslinked fluorine-contg. resin. Usable crosslinked fluorine-contg. resin is a crosslinked three-dimentional copolymer comprising tetrafluoroethylene/alkyl vinyl ether/hydroxyalkyl vinyl ether or glycidyl vinyl ether, and the volume resistivity of the surface protecting layer and the surface resistance are regulated to <=10<-12>OMEGA.cm and >=10<6>, respectively.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

19 日本国特許庁(JP)

(1) 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭60-115944

@Int Cl.4

識別記号 103

庁内整理番号

❷公開 昭和60年(1985)6月22日

G 03 G 5/06 7381-2H 7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

❷発明の名称 電子写真用感光体

> ②特 顧 昭58-223284

昭58(1983)11月29日 29出

純 79発明 野 上 伊発 明 者 岩 Œ 淳 見 眀 者 岩 砂発

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

発明の名称

砂田

理子写真用感光体

- 2 特許請求の範囲
 - 負帯電型有機系電子写真用感光体の表面保護 **贈として、架構したフツ緊会有樹脂に透明電道** 性金属酸化物を添加した組成物の層を設けたと とを特徴とする電子写真用感光体
 - 2 透明電導性金属酸化物が2~10重量 5 の8b がドープされた 8nOzであることを特徴とする特 許請求の範囲第ノ項記載の電子写真用感光体
 - 3 透明電導性金属酸化物が3~10重量※のSm がドープされた IngOaであることを特徴とする 特許請求の範囲第ノ項記載の電子写真用膨光体
 - ※ 透明電導性金属酸化物が2~2重世系のフッ 案がドープされた IngOoであることを特徴とす る特許請求の範囲第ノ項記載の電子写真用感光
 - よ 透明電導性金属酸化物がノーチ重量系のフツ 繋がドープされた SnOzであることを特徴とする

特許請求の範囲第ノ項記載の電子写真用感光体

- 透明電導性金銭酸化物の平均粒径が 0.5 μ以 下であることを特徴とする特許請求の範囲強ノ 項記載の電子写真用感光体
- 透明難導性金属酸化物の粉末が架構したフツ 素含有樹脂固型分と眩金属酸化物粉末の混合物 の合計重量のノケ~クケ重量がとなる様配合さ れていることを特徴とする特許請求の範囲第1 項記載の電子写真用感光体
- 架橋したフツ素含有樹脂が、テトラフロロエ チレンとアルキルピニルエーテルとヒドロキシ アルキルビニルエーテルとの3省の共塩合体間 脂又はチトラフロロエチレンとアルキルピニル エーテルとグリンシルビニルエーテルとの 3 省 の共覧合体樹脂を架橋割により架格したフツボ 会有共重合体樹脂からなるととを特徴とする特 許請求の範囲第ノ項記載の電子写真用感光体
- 麦面保護層の体積抵抗が / O¹² Ω m 以下、表向 抵抗がノグロ以上であることを特徴とする特許 請求の範囲第ノ項記載の電子写真用感光体

3 発明の詳細な説明

本発明は電子写真プロセスに用いられる改良された感光体構成物に関るものである。

さらに詳しくは耐スクラッチ性、耐摩耗性、クリーニングの容易性、耐湿性、耐コロナ性、耐オソン性の改良された電子写真用の感光体に関するものである。

米国特許第2297691号により示されたシー・エフ・カールソン(C. F. Carison) の発明による電子写真プロセスは、導電性支持体上に光電導船をもつ感光体を用い、以下の工程を有するものである。

- ① 帯電装置によりこの感光体を正又は負に均一に帯電する。
- ② この帯離した感光体を活性光線で露光し、露 光部分の帯離を消去させ、非露光領域に静磁費 像を形成させる。
- (3) この潜像にトナーと称される感光体と逆の電荷をもつ粒子をクーロン力により付着させ、現像する。

- ② 電産性が高く、コスト低下の可能性が高 の おお
- ③ 無毒な材料を使うことができ、使い捨て が可能である。
- ④ 材料の組合せにより、種々の性能を持たせるように、自由な設計が可能である。

等の種々の理由から大きな期待が寄せられている。

(4) 感光体表面に付着したトナーは紙の様な印刷 体に転写される。

- 動引続き感光体に一様に均一な光を照射し、残っている確荷を放出させる。
- (6) 感光体の表面に残つている過剰のトナーをクリーニング装置により取り去り、新しい感光体として再生する。

この様に使用される感光体は従来より種々のものが知られており、例えば Se、Se-Te、Sc-As、Se-As-Te などの合金を光電導体とするもの、α-Si の薄膜を光電導体とするものなどの無機系 感光体、あるいは CdS、 ZnO などの粒子をエポキン機脂、シリコーン樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂中に分散させたものなどが知られている。

この、様な無機系の光磁導体に対し、 被近有機系の光磁導体を使用する電子写真用磁光体も注目されている。

有機系感光体は

① 軽く、可撓性に富んだものが得られる。

のはそのまま膜状に設け、低分子のものは適当な 結着制中に分散あるいは溶解して成膜する。

そして今日の開発の主流は、如何にして性能のよいキャリヤー発生剤、キャリヤー移動剤を見い出すか、これをどの様な構成にして優れた特性を引き出すかが中心となつている。

電子写真用の感光体はこの様な優れた光電導特性に加え、実用的な立場からの種々の特性が要素にされる。すなわち、電子写真用の感光体は実際に使用されるためには先に述べた様な帯電ー線光ー現像一転写一除電ークリーニングの工程に設施といる。とのため、感光体の関係性に置み、トナー離れ性が良い、耐コロナ性が良い、負帯電の場合は、耐など、対ン性が良い等各種の特性が要求されて必必はがり、がいるのはながら無機系光電導体、存機系光電源ななのは存在しないのが現状である。

従つて現在主に採用されている方法は、光電呼 腫の上に保護層を設けることである。

特備昭60-115944(3)

光電導体の上に設ける保護層は光電導体そのも のの特性を損わず、実用的性能を向上させること が必要条件である。すなわち、

- L 透明であること
- 2 接着性が良いこと
- 8 耐摩耗性が良いこと
- 4. 耐湿度性が良いこと
- も トナー難れが良いこと
- 6 トナーのフィルミングがないこと
- 7 耐コロナ性が良いこと
- 8 抵抗が適当な範囲にあり電荷の残留書積 がないこと

などが保護層の条件となる。

この様な保護層を設けることはすでに古くから 「知られており、例えばセレンの如き無機光電導体 は機械的な摩耗や損傷を受け易いため、これを防 止する手段として保護層を設ける。

例えば、特公昭38-15446号、特公昭 38-20697号、米国特許第2860048 号、同2892708号、同2901348号、 特別昭 5 ノーク 8 3 3 / 号などではポリスチレン、ポリー n ーブチルメタクリレート、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリビニルホルマール、酢酸セルローズ等が例示されている。

しかし、このらの保護層は腹厚が厚くなるに従って眼度の低下すなわち残留電位の増大という結果がもたらされるため、腹厚/ μ以下に厳密に質理する必要がある(特公昭 4 6 - 3 2 / 3 号)。 或いはまた、特殊な組成によりその体積固有抵抗をコントロールしたウレタンを使用する例も考えられている(特公昭 5 2 - 2 4 4 / 4 号)。

そこでカゼイン、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルビロリドンなどの親水性樹脂よりなる保護層を設けることが提案されているが、この方法は外部環境の変化により性能が変化するので好ましくない(特朗昭*50-4482*9号)。

この様に保護層の厚さを厚くすると性能が低下 する原因は、保護層の樹脂の体積固有抵抗が高い ため、保護層中に電荷が書積され、その結果残留

電位が高くなること、及び有効に保護圏を通じて 光電体中に発生したキャリヤーが通過する事が困 難となるためと考えられる。

そこで保護層の体績固有抵抗を下げるためフェノール樹脂、メラミン樹脂などにクロム化合物、ジルコニウム化合物を添加する方法が提案されている(特開昭 5 0 - 8 4 2 4 2 号)。しかしこの方法も他の要求特性、例えば耐コロナ性、トナー離れ、フィルミング性などの改良効果はもたらされない。

さらには保護層としてスチレン/マレイン酸共 重合体又はビニルエーテル/無水マレイン酸共 国合体を保護層として使用すると適当な絶縁性を有 し、厚くしても性能が低下しない例も示されてい る(特開昭 5 0 - 8 3 0 3 5 号、同 5 0 -9 8 3 3 0 号)。

しかしこの方法も、耐摩耗性などの機械的性質 の改良には役立たず、また湿度変化などによる影響が大きい。

同様な考え方としてビニルピロリドン共重合体

を使用する案も提案されているが、この方法は湿 度変化に対し特性の安定性が悪い(特朗昭 5 0 ~ 9 8 3 2 9 号)。

また最初から抵抗の低い機脂を使用する方法も 考えられる(特開出 5 3 ~ 4 4 0 2 8 号、同 5 4 ~ 1 2 2 3 2 号)が、耐コロナ性等他の特性は问 上しない。

同様に保護層の抵抗を下げる方法として、ポリアミド樹脂を使用したり(特公昭 4 6 - 3 7 / 3 号)、またその耐湿性を向上させるためにポリアミド樹脂にエポキシ肉脂をブレンドすることにより、耐湿性とともに接着性を向上させることも提案されている(特開昭 5 0 - 1 / 4 2 2 6 号)が、かえって抵抗が上り好ましくない。

保護層の抵抗を下げる方法としてブラスチック用の帯電防止剤を入れ、抵抗を / の10~ / の12 Ω cm にする提案もあるが、これは金属形あるいは外血
活性剤、 ※ 級アンモニウム塩を添加するもので保 護厩の透明性が失われたり、超気によりその特性 が変わるなど好ましくない効果を有する(特開出

特爾昭 GD-115944(4)

53-3338号、同53-116165号)。 保護層の抵抗を下げるために添加した帯艦防止 刹によりその透明性が失なわれるのを防止するた め、粒径の非常に硼い金属粉又はその酸化物を旅 加する方法も提案されており、特別昭5クー 30847号には酸化錫、酸化インジウムの0.3 4以下の細粉をポリエステル、ポリカーポネート 中に分散し、適当な抵抗値を与え、かつ透明性の ある保護艦が示されている。また特朋昭メクー 1 2 8 3 4 4 号には、 SnO2 と Sb2Os の固密体の粉 末の0.15μ以下のものをポリウレタンに分散さ せた低抵抗の保護層を導さる~15μに設けた透 明保護僧が示されており、特別昭58-60748 号には Se、Se-Te、Se-As からなる光磁導層の 上に、プライマーを介して粒径 0.3 #以下の金属 酸化物粉をポリマーに分散させた保護層を設ける ことが提案されている。

機械的な耐摩耗性を向上する方法として架構性保護層を採用することも提案されている(例えば特別昭50~137740号、同51~15441

号、同 5 1 - 1 5 4 4 2 号、同 5 1 - 5 4 4 4 1 号、 同 5 1 - 6 6 8 3 4 号、同 5 2 - 7 6 9 2 8 号、 同 5 4 - 3 5 7 2 8 号、同 5 4 - 1 4 3 6 4 4 4 号)。

しかしこれらは電気的特性とパランスさせる事が難しく、腹厚を厚くすると抵抗が高くなり光電 等特性が低下するためそのコントロールが困難で ホる。

同様な考え方としてケイ繁化合物を保護値とする考え方もある(特別昭 5 3 - 3 9 / 3 / 号、同 5 3 - / / / ク 3 4 号、同 5 4 - / 5 2 4 6 号、同 5 4 - 4 6 0 4 3 号、同 5 5 - / 0 8 6 6 8 号)。

父、クリーニング性を向上させるために、嫌くて耐湿性の良い、ポリエステルを保護層とする家もある(特開船 5 2 - 1 3 9 4 2 7 号、同 5 2 - 7 ファ 2 8 号)ほか、特殊なウレタン倒脂を使用すればクリーニング性が向上するとの提案もある(特開昭 5 3 - 3 6 2 4 2 8 2 8 号)。

父、シリコン樹脂を使用する例(特開昭53-30429号)や、滑割(ワツクス、ステアリン

酸塩等)、フツ素樹脂、フツ素樹脂利を添加する 例も知られている(特開昭 5 3 - 3 7 4 3 0 号、 同 5 3 - 4 2 8 2 6 号、同 5 4 - 1 4 3 1 4 2 号、 同 5 6 - 2 5 7 4 6 号、同 5 6 - 2 5 7 4 7 号、 同 5 6 - 3 9 5 5 2 号)。

义、接着性を改善する方法として保護船中にシランカップリング剤を混合して適布する方法が提案されている(特開昭 5 3 - 3 6 2 4 / 号、同 5 0 - / 0 3 3 4 2 号)。

この様に電子写真用感光体の実用特性を改良するために確々の方法が考案されており、光学的特性、微値的特性、耐環境特性、界面特性、電気特性の点を改良している。

しかし実用的な感光体に仕上げるためにはこれ ちの特性をすべてについて改良する必要があり、 同時にこれらのすべてが解決された保護層を得る ことは非常に困難なことである。これに加え放近、 有級系又は無機系の電荷発生剤を導電性支持体上 に数け、その上に電子供与性のポリマー又は化合 物から成る電荷移動層を設けた多層系機能分離型 感光体が登場して来た。

この様な構造は先に述べた様に数々の利点がある反面、膨光体を帯離させる際、負に帯電させる 必要がある。負に帯電させる際にコロナチャーシャーから多量のオゾンが発生し、これが電子供与 性ポリマー义は化合物を酸化させる。

感光体の表面が酸化するとイオン的な酸化生成物が生じ、これが表面の機械的性能例えば耐燥結性を低下させ、トナー離れ性を低下させ、耐環域性(耐湿性)を低下させることは勿論のこと、疑り返し使用に際し次鄭に暗越衰竭流の増加、线間電位の増加、感度の低下をもたらす。

有機電子写真用感光体の耐オソン性を改良する 試みとして、那業ゴムを添加した 硬化物を保護的 とする提案(特開昭 5 6 - 4 2 0 4 2 号)或いは 無水フタル酸を添加した硬化物を保護的とする促 案(BPC特許出酶第 6 0 6 2 9 号)などがある が、これらの保護酶は絶縁層に近く、光延導体表 面からの電荷を円滑に放出するための保護所とし ては適当でない。

本発明者らは、多層構造からなる機能分離型の 有機系電子写真用感光体についての保護層につい て種々検討した結果、透明性、接着性、耐塵矩性、 トナー離れ、トナーのフィルミング性、耐湿性に 優れ、さらには低抵抗であり、耐コロナ性に優れ、 耐ォゾン酸化性に良好な保護層として、平均粒子 径が 0.5 µ以下であつて、 2~ / 0 重量 f の割合 でアンチモンがドープされた SnOz、1~5 重量を の割合でフツ米がドープされた SnO2、スズを3~ 10重量ダドープされた IngOg またはフツ索をみ ~7重量が(以上重量がは何れも酸化物との合計 重量に対する値)ドープされた In₂O₂ の微粉末を、 樹脂中に合計重量に対してノち~75重量多分散 させた保護層を、0.1~5μの厚さに設けるとと により進成されることを見出した。また分散させ るべき樹脂としては、ポリウレタン樹脂、ポリエ ステル樹脂、ポリカーポネート樹脂、尿素樹脂、 メラミン樹脂、フェノール樹脂等の総合系樹脂は 耐ォゾン性の点から不適当であり、架橋したフッ 素系樹脂が母も好流である事を発見し、本発明化

到達した。

本発明は負帯電型有機系電子写真用級光体の表面保護層として、架橋したフツ素含有樹脂に透明電導性金属酸化物を添加した組成物の層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体である。

フツ繁系樹脂は一般に多くの有機 格割に不解である。しかし、特殊な 整割可溶性 フツ紫糸樹脂を用い、これに適当な 架橋 割を加へ、 搭 液状で 塗布し、 乾燥、硬化し架橋することにより、機械的特性のすぐれた保護層を好適に得ることが出来る。

架橋したフツ素含有機能を使用する長所としては、これがフツ紫樹脂のもつ特長である射摩耗性、耐湿性、トナー離れが良好であり、父、耐コロナ性、耐オゾン性が良好であるという性質を有することである。

更に加うるにこの保護層は抵抗を適当な範囲に 調節するため、前述のユ〜!の重電券の割合でア ンチモンがドーブされた SnO2、3〜!の単個乡の 割合でスズがドーブされた IngO2等の O.5 単以下の 平均粒子径をもつ数粉末を、合計選種に対して

/ s ~ ク s 重量 f の割合となるように架構したフ ツ紫含有樹脂に混合する。

驚くべき事には架橋したフツ素含有樹脂は、上記数粉体の含有率が高くともその透明性が維持されることであり、これが本発明の大きな特徴である。

この添加量は要求される膜厚、フツ紫含有樹脂の体積固有抵抗、添加線電性粉末の粒径、分散性により異なるが、望ましい添加量として少なまたも体積抵抗が / 0¹² Ωcm 以下となる様な量、また加速な / 0¹² Ωcm 以上となる様な電を加えるのが望ましい。この量は粒径 0.5 μ以下の時 / 5~2 5重量 5 となる。この場合添加量が / 5 重量 5 となる。この場合添加量が / 5 生 を 2 以下となると抵抗が過失となり、感光体は その残留 製位が高くなつて 100 像にカブリを生じ、また 18 度の低下をもたらす。

またクタ重量が以上になると抵抗が過小となり、 画像の解像力が低下する恐れがある。

ここで使用する架構したフツ素含有樹脂として は、チトラフロロエチレン、アルキルビニルエー テルおよびとドロキシアルキルビニルエーテルの、アルキルビニルエーテルおよびグリンジルビニルエーテルおよびグリンジルビニルエーテルなよびグリンジルビニルエーテルの3者の共重合体樹脂などの、ファエーテルの3者の共重合体樹脂などのにからないでは超ガラス製品ルシフロン・インのの、1に加うるに観光が使用出来フロン・インのの、1に加うるに観光が使用出来リインを物が、対して、ポリインでは、カルメテロール化尿素樹脂、カルボン酸含有化合物又は無水カルボン酸含有化合ことが出来る。

これらは光電導体上に O.1~5 # の厚さの悩と して使用される。

この様な保護層を設ける電子写真用感光体としては、食電荷帯電型の有機系感光体が特に望ましい。

この様な感光体としては CdS 、 ZnO の様な光電

特開昭(3)-115944(6)

導物質を結婚剤中に分散させたものか、以下の様 な腫構成を有する感光体がある。

電荷移動物質と電荷発生物質を含む感光層/導質性支持体

電荷移動層/電荷発生層/パリヤー層/導電性 支持体

以下実施例により更に具体的に説明する。

実施例/

〔保護用組成物の作製〕

平均粒径 0.5 μの 5 w 1 θ の Sb が ドープされた SnO•

平均粒径 0.5 μのク wis の Sn がドープされた IngOs

ポリイソシアネート(日本ポリウレタン製コロネート E H)をルミフロン L F - 200° に対し/5 監費 5 を添加容解する。

この様にして得られた密被を透明選導性フィルム上に塗布し、100℃にて1時間加熱して硬化させ、膜厚1~5 4の膜を得た。各組成で得た金膜の800 nmに於ける光線透過率、体積固有抵抗、表面抵抗を第1表に示す。

(以下余白)

	成物(重量部/重量部) (1	: SnO3 · 8b (40/60) 5 63 2×10 8×10		: In202 · Sn (25/75) 3 64 4×100 2×10
2 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	极	:707LF-2	SnC:	S70×LP-2	Ing(

15 8 8

〔感光体の作製〕

クロロホルム

A) ポリーN-ビニルカルバゾール / 09
2.4.7ートリニトロフルオレノン / 6.5 9
共取合ポリエステル(東洋紡パイロン200) 29
テトラヒドロフラン 200 ml

以上の組成から成る密被を厚さ / 00 μのアルミニウムシートに塗布し、乾燥 厚み 20 μとなる 傑にした。

B) クロルアルミニウムフタロシアニンクロリド 6 9 スチレン化アルキツド樹脂(大日本インキスチレゾ ールダマ50) 6 9

以上の混合物をボールミル中にて一起夜分散させる。この分散被を共真合ポリアミド協脈(東レ CM 4001)を 0.0 5 μに強布した 1 0 0 μのア ルミシート上に強布し、乾燥後、 1 0 0 ℃で3 時 間加熱処理し、 0.1 μの途膜を得た。 この上にポ リ (2.6 ー ジメトキシー 9.10 ー アントラセニレ ンー1.10 ー デカンジカルボキシレート)の分子

聞る万のものを、トリクロロプロパンの15点は

特開館 60-115944(7)

ち 溶液としたものを塗布し、乾燥後 / Ο μ の厚さとした。

この様にして得られた A)、 B)、 C) の夫々の感 光体の上に先に作成した保護艦組成格液を失々異 なつた乾燥厚さとなる様盤布した。

作製した感光体の特性は以下の方法で測定した。 感覚:川口電機製ベーパーアナライザ SP-428 によりー5.5 以で帯電させ、その時の帯電位を測 定し20 4x の光を照射し、帯電圧が光まで減少 する時間半減額光エネルギー Bv2 (4x・sec)を求める。

又、耐摩耗性、トナー維れ、耐オゾン性、接着

性、フィルミング性等の実用特性は、得られた感光体をミノルタ BP-630 の CdS ドラムの代りに取付け、数万枚複写した後の順像の状態から判定する。

 感光体A、B、Cの性能及びこれらに保護脳組 成物/、2を失々3 μの厚さに塗布した感光体 a、b、cの性能を以下に示す。[a=A+/、b=B+2、c=C+/]

初期特性

感光体	感度(Lx·sec)	带utt (Volt)
A	4.8	700
В	2.5	560
С	1.3	570
a	5.0	700
b	2.6	570
c	1.7	600

3万枚被写後

膨光体	感度(LX ·sec)	带笔圧(Volt)	幽像
A	7.0	570	ぼけている
В	3.5	470	•
C	2.5	480	•
	5.0	690	変化なし
b	2.7	550	•
c	1.7	570	•

実施例2

実施例!にで作製した保護階用組成物 & / に於て、硬化剤としてポリイソシアホートの代りにブチルメチロール化メラミン樹脂(三井東圧製ユーバンユ!R)を 5 重量 5 添加した組成物を調製した。このものの 3 4 強膜の基本特性は次の様である。

透過率 体積固有抵抗 表面抵抗 8 ≪ 4 ≪ × / 0¹⁰Ωcm 5×/0°Ω

この組成物を懸光体 B の上に加熱後 3 μ厚さと

なる様益布し、110℃にて1時間加熱し硬化させた。複写試験の結果、3万枚複写後も何ちの変化が認められなかつた。

特許出顧人 旭化成工浆株式会社